



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 6 2 4 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 6 2 4 6]

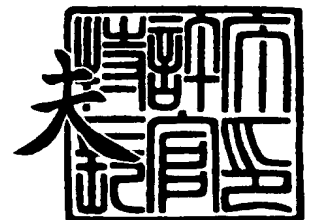
出 願 人 株式会社東芝
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願
【整理番号】 A000303681
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/34
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発セ
 ンター内
 【氏名】 松野 真輔
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発セ
 ンター内
 【氏名】 河野 龍興
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所
 内
 【氏名】 沢 孝雄
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発セ
 ンター内
 【氏名】 高見 則雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000003078
 【氏名又は名称】 株式会社 東芝
【代理人】
 【識別番号】 100058479
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴江 武彦
 【電話番号】 03-3502-3181
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091351
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河野 哲
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088683
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中村 誠
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108855
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 蔵田 昌俊
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084618
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村松 貞男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092196
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 橋本 良郎

**【先の出願に基づく優先権主張】**

【出願番号】 特願2003-113190

【出願日】 平成15年 4月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705037

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極と、TiNiSi 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

TiNiSi 型結晶の b 軸の格子定数は、4～5.5 Å の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記合金の構成元素に Sn が含まれていることを特徴とする請求項 1～2 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記合金は、下記 (1) 式で表わされる組成を有することを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

$$(Ni_{1-(x+z)}Ln_xM_z)_ySn_{100-y} \quad (1)$$

但し、Ln は結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m 以上、 2.2×10^{-10} m 以下の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であり、M は、Ti、V、Co、Fe 及び Nb よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素であり、x、y 及び z は、それぞれ、 $0.4 \leq x+z \leq 0.7$ 、 $40 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ である。

【請求項 5】

正極と、ZrBeSi 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】

正極と、CeNiSi₂ 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 7】

CeNiSi₂ 型の結晶の a 軸の格子定数は、3.5～5.5 Å の範囲であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記合金の構成元素に P、Si、Ge、Sn 及び Sb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素が含まれていることを特徴とする請求項 6～7 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記合金は、下記 (2) 式で表わされる組成を有することを特徴とする請求項 6～8 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

$$LnM_1xM_2y \quad (2)$$

但し、Ln は結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m 以上、 2.2×10^{-10} m 以下の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であり、M₁ は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 及び Nb よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素であり、M₂ は P、Si、Ge、Sn 及び Sb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であり、x 及び y はそれぞれ、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 3.5$ である。

【請求項 10】

前記負極は、下記 (3) 式を満足することを特徴とする請求項 1, 5, 6 いずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

$$0.95 \geq (w/d) / \rho \geq 0.55 \quad (3)$$

但し、 ρ は前記合金の真密度 (g/cm^3) で、d は前記負極の厚さ (μm) で、w は前記負極の単位面積あたりの重量 (g/m^2) である。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 非水電解質二次電池****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、負極活物質として金属リチウムを用いた非水電解質電池が高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン (MnO_2)、フッ化炭素 [$(\text{CF}_2)_n$]、塩化チオニル (SOCl_2) などを用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。さらに、近年 VTR、通信機器などの各種電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0003】

リチウム二次電池としては、金属リチウムを含む負極と、炭酸プロピレン (PC)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、テトラヒドロフラン (THF) などの非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などのリチウム塩を溶解した非水電解液あるいはリチウム伝導性固体電解質と、リチウムとの間でトポケミカル反応をする化合物 (例えば、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 など) を正極活物質として含む正極とを備えるものが研究されている。

【0004】

しかしながら、上述したリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な原因は、負極に用いられる金属リチウムが充放電を繰り返すうちに微粉化し、反応活性なりチウムデンドライドとなって電池の安全性が損なわれるばかりか、電池の破損、短絡、熱暴走を引き起こす恐れがあるからである。そのうえ、リチウム金属の劣化により充放電効率が低下し、また、サイクル寿命が短くなるという問題点を有する。

【0005】

このようなことから、金属リチウムの代わりに、リチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることが提案されている。近年、商品化されたリチウムイオン二次電池は、炭素質物を含む負極と LiCoO_2 を含む正極と非水電解質とを備えるものである。このリチウムイオン二次電池においては、昨今の電子機器のさらなる小型化や長時間連続使用の要求により、単位体積当りの充放電容量をさらに向上させることが要望され、開発が進められているが、まだ十分でない。このため、高容量電池の実現には新しい負極材料の開発が必要である。

【0006】

炭素質物よりも高容量が得られる負極材料として、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、などの単体金属を用いることが提案されている。特に、Si を負極材料として用いると、単位重量 (1g) 当り 4200mAh という高容量が得られる。しかしながら、これら単体金属からなる負極では、Li の吸蔵放出を繰り返すことにより、元素のミクロ的な微粉化が生じるため、高い充放電サイクル特性を得られない。

【0007】

これらの問題を解決するために、リチウムと合金を形成しない元素 T1 (例えば、Ni、V、Ti、Cr など) とリチウムと合金を形成する元素 T2 とを含む合金を負極材料として用いることにより、充放電サイクル寿命の向上を図ることが行われている。また、サイクル特性の劣化の要因となる微粉化を抑制するために、例えばリチウムと活性な相 (例えば、元素 T2 相) と不活性な相 (例えば、元素 T1 相) をナノスケールで分散させることにより体積膨張を抑制させたり、あるいは、合金相全体をアモルファス化させるなどといった手法も行われている。

【0008】

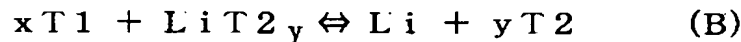
上述したいずれの負極材料においても、負極材料とリチウムの間で合金化反応が生じることにより負極材料にリチウムが吸蔵される。初回の充電反応の一例を下記 (A) 式に示す。

【0009】



初回の充放電反応後、2回目以降の充放電反応は、下記化1の (B) 式に示す反応で進行する。

【化1】



【0010】

2回目以降の反応過程 (B) が完全に可逆的に反応が進行しないため、合金内部に Li が留まり、サイクルを繰り返していくうちにリチウム供給源がなくなり、その時点でサイクル不可能となる。なお、アモルファス合金においては、初期の段階では反応が円滑に進行するものの、サイクルを重ねると結晶化が進み、その段階でサイクル劣化が発生する。

【0011】

また、充電時にリチウムとの合金化反応を生じる負極材料は、エチレンカーボネートのような非水溶媒を含む非水電解質との反応性が高く、負極材料中のリチウムと非水電解質との反応により負極表面に Li_2CO_3 などの皮膜が形成されるため、充放電サイクル中における負極のクーロン効率が低下する。さらに、 $LiCoO_2$ のような既に Li の量が限られている正極活物質を用いると、充放電サイクルが進行した際に供給源の Li が枯渇するため、明らかな容量劣化が観測される。

【0012】

特許文献1には、少なくとも2種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する合金を含む負極を備えた非水電解質二次電池が記載されている。この負極では、スズ、アルミニウムなどのリチウムと電気化学的に合金化反応する元素 M^I がリチウムと合金化することにより充電がなされるため、充放電サイクルの進行に伴い、合金中にリチウムが蓄積され、充放電に寄与するリチウム量が減少する。そのうえ、この負極は、非水電解質との反応性が高いため、充放電サイクル中のクーロン効率が低い。従って、特許文献1に記載された二次電池では、長い充放電サイクル寿命を得られない。

【特許文献1】特開 2001-250541号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、正極と、 $TiNiSi$ 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0015】

本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、正極と、 $ZrBeSi$ 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0016】

本発明に係る第3の非水電解質二次電池は、正極と、 $CeNiSi_2$ 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

以上詳述したように本発明によれば、単位体積当りの放電容量が高く、かつ充放電サイ



クル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明に係る第1の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。

【0019】

以下、負極、正極及び非水電解質層について説明する。

【0020】

1) 負極

合金組成がLaNiSnである場合におけるTiNiSi型結晶の単位胞 (unit cell) の模式図を図1に示す。すなわち、斜線で表示された原子がLaで、白ぬきの原子がNiで、網掛けで表示された原子がSnである。

【0021】

合金は、TiNiSi型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはTiNiSi型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【0022】

TiNiSi型結晶のb軸に相当する軸は、図1の奥行きの方向に平行な軸である。リチウムは、b軸と垂直な方向から層間に挿入される。b軸の格子定数は、4~5.5 Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。b軸の格子定数を4 Å未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、b軸の格子定数が5.5 Åを超えると、TiNiSi型の結晶相を得られない可能性がある。b軸の格子定数のより好ましい範囲は、4.2~5.3 Åである。

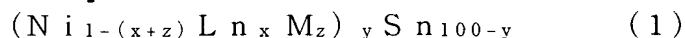
【0023】

合金を構成する元素にSnが含まれていると、二次電池の単位体積当りの放電容量をより高くすることができるため、望ましい。さらに、合金がSnと併せて、結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m以上、 2.2×10^{-10} m以下の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素Lnを含んでいると、リチウムの吸蔵・放出反応をより円滑にすることができると共に、結晶の安定性を高くし、b軸の格子定数を4~5.5 Åにすることができる。

【0024】

合金は、TiNiSi型の結晶相を含むものであれば組成は特に限定されないが、下記(1)式で表わされる組成を有することが望ましい。

【0025】



但し、Lnは結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m以上、 2.2×10^{-10} m以下の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、Mは、Ti、V、Co、Fe及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素であり、x、y及びzは、それぞれ、 $0.4 \leq x+z \leq 0.7$ 、 $40 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ である。

【0026】

結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m以上、 2.2×10^{-10} m以下の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素をLnとして用いることにより、結晶の層間にリチウムイオンが容易に挿入するようになる。Lnとして 2.2×10^{-10} mを超えるか、あるいは 1.6×10^{-10} m未満の元素を用いると、TiNiSi型の結晶構造を維持することが困難あるいは層間にリチウムイオンが挿入しなくなる可能性がある。

【0027】

元素Lnのうち好ましい元素としては、La (原子半径は 1.88×10^{-10} m)、Ce (原子半径は 1.83×10^{-10} m)、Pr (原子半径は 1.83×10^{-10} m)、Nd (原子半径は 1.82×10^{-10} m)、Pm (原子半径は 1.80×10^{-10} m)、Sm (原子半径は 1.79×10^{-10} m)、Mg (原子半径は 1.60×10^{-10} m)、Ca (原

子半径は $1.97 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）、Sr（原子半径は $2.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）、Ba（原子半径は $2.18 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）、Y（原子半径は $1.82 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）、Zr（原子半径は $1.62 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）、Hf（原子半径は $1.60 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）等を挙げることができる。

【0028】

元素Lnと元素Mの合計原子比（ $x+z$ ）を0.4未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になり、高い充電容量を得られない恐れがある。一方、合計原子比（ $x+z$ ）が0.7を超えると、TiNiSi型の結晶構造以外に大量にリチウムと合金化反応をする相（例えば、LnSn相）が生成するため、充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。合計原子比（ $x+z$ ）のより好ましい範囲は、0.45～0.65である。

【0029】

また、Ti、V、Co、Fe及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Mを合金中に含有させることができる。これらの元素を少なくとも1種類含有させることで、結晶構造を安定化させ、充放電サイクル寿命を高めることができる。但し、元素Mの添加量zが0.2を超えると、逆に結晶構造が維持できなくなり、充放電容量の減少あるいは、充放電サイクル寿命を悪くする原因となる恐れがある。元素Mのより好ましい範囲は、0～0.15である。

【0030】

Niと元素Lnと元素Mの合計原子比yを前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。合計原子比yを40未満にすると、Sn単相が析出するため、微粉化の進行が速くなって充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。一方、合計原子比yが80を超えると、TiNiSi型の結晶構造をとらずにリチウムと全く不活性なNi₃Sn₂相などが主相となるため、充放電サイクル特性もしくは充放電容量が低下する可能性がある。合計原子比yのより好ましい範囲は、45～75である。

【0031】

TiNiSi型の結晶構造を有する合金では、結晶構造に局所的な歪みを持たせたり、合金のフェルミレベルを変化させるために、構成元素の一部を他の元素で置換しても良い。

【0032】

TiNiSi型の結晶構造を有する合金は、例えば、超急冷法で作製される。ここで、超急冷法とは、予め量りとした各素材を不活性雰囲気中にてるつば内で溶解させた後、高速回転する冷却体上に合金溶湯を射出し、板厚10～50 μm のフレーク状試料を得るものである。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施すことができる。

【0033】

負極は、例えば、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合剤を適当な溶媒に懸濁させて混合し、塗液としたものを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0034】

また、負極活物質として、アルカリ金属の吸蔵能の高い炭素材料を添加し、前述した合金と、この炭素材料との混合物とすることで、リチウムのようなアルカリ金属の吸蔵量を向上させることができる。このような負極活物質に用いる炭素材料としては黒鉛系の炭素材料が好ましく、より具体的にはメソフェーズピッチカーボンファイバー（MCF）などが好ましい。

【0035】

さらに、負極には使用される導電剤としては、通常炭素材料が使用される。前述した負極活物質に用いる炭素材料として、アルカリ金属の吸蔵性と導電性との両特性の高いものがあれば、負極活物質として用いる前述の炭素材料を導電剤と兼用させることが可能であるが、例示したメソフェーズピッチカーボンファイバーなどのアルカリ金属吸蔵性の高い

黒鉛のみでは導電性が低くなるため、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等の炭素材料を導電剤として併用することが好ましい。

【0036】

結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などが挙げられる。

【0037】

前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質 70～95 重量%、導電剤 0～25 重量%、結着剤 2～10 重量%の範囲にすることが好ましい。

【0038】

前記集電体は、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できる。例えば銅、ステンレス、あるいはニッケルからなる箔、メッシュ、パンチドメタル、ラスメタルなどを用いることができる。

【0039】

2) 正極

正極は、集電体と、集電体の片面あるいは両面に担持される正極活物質含有層とを含む。

【0040】

この正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られた懸濁物を例えばアルミニウム箔などの集電体表面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより作製される。

【0041】

正極活物質は、電池の放電時にアルカリ金属を吸蔵し、充電時にアルカリ金属を放出できるものであれば特に限定されずに使用できる。

【0042】

種々の酸化物、硫化物が挙げられ、例えば、二酸化マンガン (MnO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば $LiMn_2O_4$ または $LiMnO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば $LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $LiNi_{1-x}Co_xO_2$)、リチウムマンガニコバルト複合酸化物 (例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。

【0043】

より好ましい正極活物質は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物 (例えば $LiMn_2O_4$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば $LiNiO_2$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば $LiCoO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$)、リチウムマンガニコバルト複合酸化物 (例えば $LiMn_xCo_{1-x}O_2$) などが挙げられる。

【0044】

集電体としては、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できるが、特に正極用の集電体としては電池反応時に酸化されにくい材料を使用することが好ましく、例えばアルミニウム、ステンレス、チタンなどを使用すればよい。

【0045】

導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0046】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【0047】

前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質 80～95 wt%、導電剤

3 ~ 20 wt %, 結着剤 2 ~ 7 wt % の範囲にすることが好ましい。

【0048】

3) 非水電解質層

非水電解質層は、正極および負極の間でのイオン伝導性を付与するものである。

【0049】

非水電解質層には、非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液を多孔質材料からなるセパレータに保持したものを使用することができる。

【0050】

セパレータは非水電解液を保持すると共に、正極および負極間を絶縁するためのものであり、絶縁性の材料からなり、正極と負極間のイオン移動を可能とする細孔を有するものであれば特に限定されずに使用でき、具体的には合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【0051】

非水溶媒は、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネートや、これらの環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることができる。

【0052】

前記低粘度の非水溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート (例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど)、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテル (例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど)、鎖状エーテル (例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなど) が挙げられる。

【0053】

電解質としては、リチウム塩が使用される。具体的には、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化ヒ素リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) が好ましい例として挙げられる。

【0054】

電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5 ~ 2 モル/L とすることが好ましい。

【0055】

また、非水電解質層には、高分子材料中に非水電解液を含有させたゲル状体を使用することも可能であり、ゲル状体単独で形成された電解質層を正極と負極との間に配置してもよいし、ゲル状体をセパレータ中に形成した電解質層を正極と負極との間に配置しても良い。

【0056】

ゲル状体を調製するのに使用される高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0057】

また、電解質を高分子材料に溶解し、固体化した固体高分子電解質を非水電解質層として使用することも可能である。固体高分子電解質を作製するのに使用する高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO) などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質を非水電解質層として使用することが可能である。無機固体電解質としては、リチウムを含有したセラミック材料などを挙げることができる。具体的には、 Li_3N 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - SiS_2 ガラスなどが挙げられる。

【0058】

以上説明した本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、 TiNiSi 型の結晶構造を

有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充電時に結晶の層間にリチウムイオンが挿入した際にリチウムとの合金化反応が生じず、また、挿入したリチウムイオンは放電時に結晶の層間から放出される。従って、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができるため、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、Li挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができる。さらに、負極と非水電解質との反応を抑制することができる。その結果、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【0059】

また、TiNiSi型の結晶構造を有する合金のb軸の格子定数を4～5.5 Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【0060】

TiNiSi型の結晶構造を有する合金の組成を前述した(1)式で表されるものによって、合金密度を平均7.8 g/cm³と高くすることができるため、単位体積当りの容量をより高くすることができ、体積当りの容量と充放電サイクル特性に優れた二次電池を実現することができる。

【0061】

次いで、本発明に係る第2の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。正極及び非水電解質層には、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものを使用することができる。負極について説明する。

【0062】

合金組成がLaNiSnである場合におけるZrBeSi型結晶の単位胞(unit cell)の模式図を図2に示す。すなわち、斜線で表示された原子がLaで、白ぬきの原子がNiで、網掛けで表示された原子がSnである。

【0063】

合金は、ZrBeSi型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはZrBeSi型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【0064】

ZrBeSi型結晶のa軸に相当する軸は、図2の奥行き方向に平行な軸である。リチウムは、a軸と垂直な方向から層間に挿入される。a軸の格子定数は、4～5.5 Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。a軸の格子定数を4 Å未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、a軸の格子定数が5.5 Åを超えると、ZrBeSi型の結晶相を得られない可能性がある。a軸の格子定数のより好ましい範囲は、4.2～5.3 Åである。

【0065】

ZrBeSi型の結晶構造を有する合金は、例えば、高周波溶解法で作製される。高周波溶解法では、鑄造する際に回転する冷却板上に溶湯を流し込めば良く、堆積する厚さを溶湯供給量と冷却板の移動速度で調整し、冷却速度を制御できる。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施す。

【0066】

負極の作製は、前述した第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様な方法で行うことができる。

【0067】

以上説明した本発明に係る第2の非水電解質二次電池は、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができる。その結果、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、Li挿入時の体積膨

張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができ、さらには負極と非水電解質との反応を抑制することができる。従って、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【0068】

また、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金のa軸の格子定数を4～5.5 Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【0069】

TiNiSi型、ZrBeSi型の結晶構造を有する合金によると、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることが可能であるのは、以下に説明することによるものであると推測される。

【0070】

特開2001-250541号公報（特許文献1）にも述べられているが、Ni₂In型では異なる元素M¹とM²とが同じ層を構成する平面状で交互に存在することにより、リチウムとの合金化反応によって引き起こされるM¹原子の凝集が抑制され、構造が安定化されて良好となる。一方、本発明で用いる合金が持つTiNiSi型、ZrBeSi型の結晶構造は、Ln以外から構成される2種類の元素が交互に結合してグラファイトのような六員環を形成することを特徴としている。この時、形成された六員環に対して垂直な方向にリチウムイオンとの電子の授受が可能な電子軌道が存在し、かつ隣合わさった元素同士の結合がNi₂In型よりも安定化しているため、合金化反応ではなく、インターカレーション反応が起こり得ると考えられる。

【0071】

次いで、本発明に係る第3の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。正極及び非水電解質層には、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものを使用することができる。負極について説明する。

【0072】

CeNiSi₂型結晶の模式図を図9に示す。すなわち、斜線で表示された原子がLaサイトで、白ぬきの原子がNiサイトで、網掛けで表示された原子がSiサイトである。また実線で囲まれた部位がCeNiSi₂の単位胞（Unit Cell）である。各結晶軸a, b, cは図9に示した通りである。

【0073】

合金は、CeNiSi₂型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはCeNiSi₂型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【0074】

a軸の格子定数は、3.5～5.5 Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。a軸の格子定数を3.5 Å未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、a軸の格子定数が5.5 Åを超えると、CeNiSi₂型の結晶相を得られない可能性がある。a軸の格子定数のより好ましい範囲は、4～5 Åである。

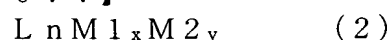
【0075】

合金を構成する元素にP、Si、Ge、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素が含まれていると、二次電池の単位体積当りの放電容量をより高くすることができるため、望ましい。

【0076】

合金は、下記（2）式で表わされる組成を有することが望ましい。

【0077】



但し、Lnは結晶における原子半径が $1.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上、 $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以下

の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、M1は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素であり、M2はP、Si、Ge、Sn及びSbよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素であり、x及びyはそれぞれ、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 3.5$ である。

【0078】

結晶における原子半径が 1.6×10^{-10} m以上、 2.2×10^{-10} m以下の元素から選ばれる少なくとも1種類の元素をLnとして用いることにより、結晶の層間にリチウムイオンが容易に挿入するようになる。Lnとして 2.2×10^{-10} mを超えるか、あるいは 1.6×10^{-10} m未満の元素を用いると、CeNiSi₂型の結晶構造を維持することが困難あるいは層間にリチウムイオンが挿入しなくなる可能性がある。

【0079】

元素Lnのうち好ましい元素としては、La（原子半径は 1.88×10^{-10} m）、Ce（原子半径は 1.83×10^{-10} m）、Pr（原子半径は 1.83×10^{-10} m）、Nd（原子半径は 1.82×10^{-10} m）、Pm（原子半径は 1.80×10^{-10} m）、Sm（原子半径は 1.79×10^{-10} m）、Mg（原子半径は 1.60×10^{-10} m）、Ca（原子半径は 1.97×10^{-10} m）、Sr（原子半径は 2.15×10^{-10} m）、Ba（原子半径は 2.18×10^{-10} m）、Y（原子半径は 1.82×10^{-10} m）、Zr（原子半径は 1.62×10^{-10} m）、Hf（原子半径は 1.60×10^{-10} m）等を挙げることができる。

【0080】

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びNbからなる群から選択される少なくとも1種類の元素M1を合金中に含有させることによって、CeNiSi₂型の結晶構造を安定化させることができる。但し、元素M1の原子比xを0.5未満あるいは原子比xが1.5を超えると、CeNiSi₂型の結晶構造を得られない恐れがあるため、原子比xは0.5以上、1.5以下にすることが望ましい。原子比xのより好ましい範囲は0.6～1.3である。

【0081】

元素M2の原子比yを1.5未満にすると、CeNiSi₂型以外の結晶構造（例えば、TiNiSi型）の比率が多くなる可能性がある。TiNiSi型の結晶相は、内部でのリチウム拡散速度がCeNiSi₂型に比較して遅いため、元素M2の原子比yを1.5未満にした合金を含む負極を備えた二次電池では、充放電の際の電流密度を高くすると、十分な容量を維持することができない恐れがある。一方、元素M2の原子比yが3.5を超えると、大量にリチウムと合金化反応をする相（例えば、LnSn相）が生成するため、充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。原子比yのより好ましい範囲は1.7～2.5である。

【0082】

CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金では、結晶構造に局所的な歪みを持たせたり、合金のフェルミレベルを変化させるために、構成元素の一部を他の元素で置換しても良い。

【0083】

CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金は、例えば、高周波溶解法で作製される。高周波溶解法では、鑄造する際に回転する冷却板上に溶湯を流し込めば良く、堆積する厚さを溶湯供給量と冷却板の移動速度で調整することによって冷却速度を制御することができる。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施すことができる。

【0084】

負極は、例えば、CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金を含む負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合剤を適当な溶媒に懸濁させて混合し、塗液としたものを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0085】

負極活物質として、CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金と、アルカリ金属の吸蔵

能の高い炭素材料との混合物を用いることによって、リチウムのようなアルカリ金属の吸蔵量を向上させることができる。このような負極活物質に用いる炭素材料としては黒鉛系の炭素材料が好ましい。この場合、アルカリ金属吸蔵性の高い黒鉛のみでは導電性が低くなるため、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等の炭素材料を導電剤として併用することが好ましい。

【0086】

この時、 CeNiSi_2 型の結晶構造を有する合金を含む負極が以下の(3)式を満足する構造を有することが望ましい。

【0087】

$$0.95 \geq (w/d) / \rho \geq 0.55 \quad (3)$$

但し、 ρ は前記合金の真密度(g/cm^3)で、 d は前記負極の厚さ(μm)で、 w は前記負極の単位面積あたりの重量(g/m^2)である。

【0088】

CeNiSi_2 型の結晶構造を有する金属間化合物は、リチウムイオンの内部拡散速度がグラファイトのような黒鉛系材料に比べて遅いため、この金属間化合物に黒鉛系材料を多量に混合すると、黒鉛系材料に Li が理論容量分インターカレートされた時点でも、金属間化合物へのリチウムインターカレーションが完全に終了せず、金属間化合物の性能を十分に発揮することができなくなる。また、この混合物を負極活物質として用いる際に長時間充電を行なうと、今度は黒鉛系材料の周辺に金属リチウムが析出し、電池の安全性に問題が生じる恐れがある。これらの問題は、 $(w/d) / \rho$ の値が0.55未満である場合に起こり得る。よって、 $(w/d) / \rho$ の値を0.55以上にすることが望ましい。製造条件(プレス圧、プレス速度)によっては $(w/d) / \rho$ の値を1に限りなく近づけることも可能であるものの、電解液が負極内部に浸透することが困難になるため、0.95以下であることが好ましい。

【0089】

なお、 TiNiSi 型の結晶構造を有する合金を含む負極と、 ZrBeSi 型の結晶構造を有する合金を含む負極についても、前述した(3)式を満足することによって、体積当りの放電容量が高く、レート特性および充放電サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0090】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。

【0091】

負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質90～99重量%、導電剤0～10重量%、結着剤1～5重量%の範囲にすることが好ましい。

【0092】

前記集電体は、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できる。例えば銅、ステンレス、あるいはニッケルからなる箔、メッシュ、パンチドメタル、ラスメタルなどを用いることができる。

【0093】

以上説明した本発明に係る第3の非水電解質二次電池は、 CeNiSi_2 型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充電時に結晶の層間にリチウムイオンが挿入した際にリチウムとの合金化反応が生じず、また、挿入したリチウムイオンは放電時に結晶の層間から放出される。従って、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができるため、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、 Li 挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができる。さらに、負極と非水電解質との反応を抑制することができる。その結果、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。本発明で用いる合金が持つ CeNiSi_2 型の結晶構造は、 Ni サイトの元素(例えば、 Ti 、 V 、 Cr 、 M

n、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素)とSiサイトの元素(例えば、P、Si、Ge、Sn及びSbよりなる群から選ばれる1種類以上の元素)の2種類が平面上の六員環を形成することを特徴としている。この時、隣合わさった元素同士の結合が安定していると考えられ、その結果、充電時Liと結合したSiサイトの元素が、放電におけるLiの脱離反応の際に結晶構造を壊すのを抑えることができる。また、NiサイトとSiサイトの元素がほぼ平面に並ぶため、固体内部でのLiの拡散を円滑に進行させることができる。したがって、CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えた二次電池によると、充放電サイクル特性を向上できると共に、電流密度あるいはCレートを大きくした際にも高い放電容量を実現することができる。

【0094】

CeNiSi₂型の結晶構造を有する合金のa軸の格子定数を3.5~5.5Åの範囲にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、レート特性をさらに向上することができる。

【0095】

なお、TiNiSi型の結晶構造を有する合金は、前述したようにリチウムのインターカレーションが可能で、体積あたりの放電容量が高く、かつ優れたサイクル特性を実現することができる。この合金は、低い電流密度あるいはCレートにおいて高い性能を発揮することができるものの、高い電流密度では容量が十分に発揮されない恐れがある。これは次のような問題によると考えられる。TiNiSi型結晶構造では、組成にも依存するが、Niサイト及びSiサイトの元素がジグザグに配列しているため、充電によりリチウムが金属間化合物にインターカレーションする際に金属間化合物内部のリチウム拡散パスが十分に確保されず、高いリチウム拡散速度を得られない恐れがある。このため、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えた二次電池において、充放電の際の電流密度を高くすると、十分な容量を維持することができない可能性がある。

【0096】

本発明に係る第1~第3の非水電解質二次電池は、円筒形、角形、薄型等の種々の形態に適用することができる。そのうちの円筒形非水電解質二次電池の一例を図3に、薄型非水電解質二次電池の一例を図4に示す。

【0097】

例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1内の底部には、絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4と負極6をその間にセパレータ5を介在して渦巻き状に捲回することにより作製される。

【0098】

前記容器1内には、非水電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部にかしめ加工により固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0099】

図4に示すように、扁平型の電極群11は、正極12と負極13をその間にセパレータ14を介在させて扁平形状にした構造を有する。帯状の正極端子15は、正極12に電氣的に接続されている。一方、帯状の負極端子16は、負極13に電氣的に接続されている。この電極群11は、ラミネートフィルム製容器17内に正極端子15と負極端子16の端部を容器17から延出させた状態で収納されている。ラミネートフィルム製容器17は、ヒートシールにより封止がなされている。

【0100】

なお、容器内に収納される電極群は、図3に示すような渦巻形と図4に示すような扁平形状に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【実施例】**【0101】**

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0102】

(実施例 1～16)

<正極の作製>

まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 91 重量%に、アセチレンブラック 2.5 重量%、グラファイト 3 重量%、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3.5 重量%及びN-メチルピロリドン (NMP) 溶液を加えて混合し、厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。

【0103】**<負極の作製>**

下記表 1 に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて水冷円盤鋳型上に厚さ約 $10\ \text{mm}$ で一度鋳造後、さらに高周波溶解を行い、得られた溶湯を $40\ \text{m}/\text{s}$ の速度で回転する冷却ロール上に射出することにより、板厚 $10\sim30\ \mu\text{m}$ のフレーク状の金属間化合物を作製し、負極活物質を得た。

【0104】

その後、この金属間化合物の粉末 85 重量%に、導電剤としてのグラファイト 5 重量%、同じく導電剤としてのアセチレンブラック 3 重量%、 PVdF 7 重量%及びNMP 溶液を加えて混合し、厚さ $11\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

【0105】**<電極群の作製>**

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0106】**<非水電解液の調整>**

さらに、エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の混合溶媒に (混合体積比率 1:2) に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を $1\ \text{mol}/\text{L}$ 溶解して非水電解液を調製した。

【0107】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図 1 に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0108】

(実施例 17)

下記表 1 に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて鋳造後、 900°C 、6 時間不活性雰囲気中で熱処理を施すことにより得られた金属間化合物を負極活物質として用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0109】

実施例 1～17 の二次電池で用いられる金属間化合物を X 線回折法によって解析したところ、実施例 1～16 の金属間化合物が TiNiSi 型の結晶相を含むこと、実施例 17 の金属間化合物が ZrBeSi 型の結晶相を含むことを確認した。また、 TiNiSi 型結晶の b 軸の格子定数と、 ZrBeSi 型結晶の a 軸の格子定数を X 線回折パターンから求め、その結果を下記表 1 に示す。

【0110】

(比較例 1)

負極活物質として、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の Si 粉末を使用したこと以外は、前述した実施

例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0111】

(比較例 2)

負極活物質として、3250℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（平均繊維径 10 μm 、平均繊維長 25 μm 、平均面間隔 $d(002)$ が 0.3355 nm、BET 法による比表面積が 3 m^2/g ）を使用したこと以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0112】

(比較例 3)

負極活物質として LiSn 合金を用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0113】

(比較例 4)

六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する FeSn_2 合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0114】

(比較例 5)

六方最密充填構造で、かつ Ni_2In 型構造を有する BeSiZr 合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0115】

(比較例 6)

六方最密充填構造を有する CoSn 合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【0116】

実施例 1～17 及び比較例 1～6 の二次電池について、20℃にて充電電流 1.5 A で 4.2 V まで 2 時間かけて充電した後、2.7 V まで 1.5 A で放電する充放電サイクルを繰り返し、1 サイクル目の単位体積当りの放電容量 (mAh/cc) と 100 サイクル目の容量維持率 (1 サイクル目の放電容量を 100% とする) を測定し、その結果を下記表 1～表 2 に示す。

【表 1】

表 1

	負極活物質の組成	結晶構造	格子定数 (Å)	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	100 サイクル目 容量維持率 (%)
実施例 1	(La _{0.4} Ni _{0.6}) ₄₀ Sn ₆₀	TiNiSi 型	4.52	1680	84.3
実施例 2	(La _{0.4} Ni _{0.6}) ₈₀ Sn ₂₀	TiNiSi 型	4.37	985	85.3
実施例 3	(La _{0.7} Ni _{0.3}) ₄₀ Sn ₆₀	TiNiSi 型	4.94	2012	82.4
実施例 4	(La _{0.7} Ni _{0.3}) ₈₀ Sn ₂₀	TiNiSi 型	4.78	1822	86.2
実施例 5	(La _{0.54} Ni _{0.46}) ₄₄ Sn ₅₆	TiNiSi 型	4.73	1869	88.2
実施例 6	(Ba _{0.4} La _{0.2} Ni _{0.4}) ₇₆ Sn ₂₆	TiNiSi 型	5.46	1034	83.1
実施例 7	(Nd _{0.2} Ce _{0.2} Ni _{0.6}) ₅₄ Sn ₄₆	TiNiSi 型	4.62	1794	84.5
実施例 8	(Pr _{0.1} Y _{0.32} Ni _{0.58}) ₇₂ Sn ₂₈	TiNiSi 型	4.41	1012	93.5
実施例 9	(Mg _{0.53} Ni _{0.47}) ₆₀ Sn ₄₀	TiNiSi 型	4.03	1812	86.6
実施例 10	(Pm _{0.2} Hf _{0.1} Sm _{0.1} Ni _{0.6}) ₅₄ Sn ₄₆	TiNiSi 型	4.88	1725	85.2
実施例 11	(La _{0.4} Ba _{0.05} Ca _{0.05} Ni _{0.5}) ₆₅ Sn ₃₅	TiNiSi 型	5.13	1102	92.3
実施例 12	(La _{0.57} Nb _{0.04} Ni _{0.39}) ₄₃ Sn ₅₇	TiNiSi 型	4.88	1821	94.5
実施例 13	(La _{0.5} Co _{0.16} Ni _{0.34}) ₄₄ Sn ₅₆	TiNiSi 型	4.81	1692	96.1
実施例 14	(La _{0.6} Fe _{0.01} Ni _{0.39}) ₆₅ Sn ₃₅	TiNiSi 型	4.52	1103	94.3
実施例 15	(La _{0.5} Ti _{0.2} Ni _{0.3}) ₄₄ Sn ₅₆	TiNiSi 型	4.92	1854	91.3
実施例 16	(La _{0.52} V _{0.02} Ti _{0.06} Ni _{0.4}) ₄₂ Sn ₅₈	TiNiSi 型	4.82	1911	92.5
実施例 17	(La _{0.5} Ni _{0.5}) _{66.7} Sn _{33.3}	ZrBeSi 型	4.65	1469.2	95.0

【0117】

【表 2】

表2	負極活物質の組成	結晶構造	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	100 サイクル目 容量維持率 (%)
比較例 1	Si	—	9800	23
比較例 2	C	—	725.04	97
比較例 3	Li-Sn 合金		3254	12
比較例 4	FeSn ₂	Ni ₂ In 型	1743	32
比較例 5	BeSiZr	Ni ₂ In 型	1320	54
比較例 6	CoSn	CoSn 型	2830	43

【0118】

表1～表2から明らかなように、TiNiSi型またはZrBeSi型の結晶構造を有する金属間化合物を含む負極を備えた実施例1～17の二次電池は、単位体積当りの放電容量が比較例2（炭素質物）に比較して高く、かつ100サイクル目の容量維持率が比較例1、3～6に比較して高いことが理解できる。

【0119】

(La_{0.54}Ni_{0.46})₄₄Sn₅₆金属間化合物を負極活物質に用いた実施例5の二次電池

において初期の状態（充電前）、充電状態、放電状態の3種類の状態における負極活物質のX線回折パターンを図5に示す。この図5には、TiNiSi型に由来するピークを示している。また、図5に、LiSn合金を用いた比較例3の二次電池の充電状態での負極活物質のX線回折パターンを併記する。一方、図6に、CoSnを負極活物質に用いた比較例6の二次電池において初期の状態（充電前・試験前）、充電状態、放電状態の3種類の状態における負極活物質のX線回折パターンを示す。また、図6に、LiSn合金を用いた比較例3の二次電池の充電状態での負極活物質のX線回折パターンを併記する。

【0120】

図5に示すように、実施例5の二次電池では、充電後、約 39.8° の回折ピークが低角度側にシフトしていることから、TiNiSi型構造をもつ金属間化合物に対して明らかに充電時Liが挿入されていることがわかる。また、放電後の回折パターンに示す通り、シフトした回折ピークは、放電後に元のピーク位置に戻った。これは、格子の骨格構造が保持されつつ、今度は収縮したことを示している。

【0121】

一方、図6に示すように、比較例6の二次電池では回折ピークがシフトすることはないが、充電後の回折パターンにLiとSnの合金化反応に由来する 38.3° 付近のピークが観測された。放電後にはこの回折ピークは消失しているが、充放電時におけるLiSn合金の発生は、合金活物質の激しい体積変化を招くことが知られており、活物質の微粉化によりサイクル劣化を招く要因になる。

【0122】

つまり、実施例5の二次電池はリチウムの挿入・放出反応が可逆的に行われており、また、リチウムの挿入・放出反応に伴う金属間化合物の体積変化が小さいことが理解できる。

【0123】

実施例5の二次電池について充放電を50サイクル繰り返しても、図7に示す通り、50サイクル目の放電後と51サイクル目の充電後のいずれの回折パターンにもLiとSnの合金化反応に由来する 38.3° 付近のピークが観測されなかった。一方、比較例6の二次電池については図8に示す通り、10サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではLiとSnの合金化反応で観測される 38.3° 付近にピークが観測されなかったが、50サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではそのピークがはっきりと観測された。これらの結果から、比較例6のように充電時にLiとSnの合金化反応が生じるものは、充放電を繰り返すことにより合金内部に不可逆容量としてLiが蓄積されるため、充放電サイクル寿命が短くなることが理解できる。

【0124】

（実施例18～31）

<正極の作製>

まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末91重量％に、アセチレンブラック2.5重量％、グラファイト3重量％、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）3.5重量％及びN-メチルピロリドン（NMP）溶液を加えて混合し、得られたスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。

【0125】

<負極の作製>

下記表3に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて鑄造後、 900°C 、6時間不活性雰囲気中で熱処理を施すことにより金属間化合物を得た。この金属間化合物の真密度 ρ を、室温（ 23°C ）の雰囲気中で水を用いてアルキメデス法により測定したところ、 $7.25\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0126】

その後、この金属間化合物の粉末94重量％に、導電剤としてのグラファイト4重量％、PVdF2重量％及びNMP溶液を加えて混合し、得られたスラリーを厚さ $11\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、単位面積当たりの重量 w が $180\text{g}/\text{m}^2$ で

、負極厚さ d が $41.4 \mu\text{m}$ になるように、すなわち $(w/d)/\rho$ が 0.6 になるようにプレスを施すことにより負極を作製した。

【0127】

＜電極群の作製＞

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0128】

＜非水電解液の調製＞

エチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) の混合溶媒に (混合体積比率 $1:2$) に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L 溶解して非水電解液を調製した。

【0129】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図 1 に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【0130】

実施例 18～31 の二次電池で用いられる金属間化合物を X 線回折法によって解析したところ、実施例 18～31 の金属間化合物が CeNiSi_2 型の結晶相を含むことを確認した。また、 CeNiSi_2 型結晶の a 軸の格子定数を X 線回折パターンから求め、その結果を下記表 3 に示す。

【0131】

(比較例 7)

負極活物質として、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の Si 粉末を使用したこと以外は、前述した実施例 18 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0132】

(比較例 8)

負極活物質として、 3250°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 {平均繊維径 $10 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $25 \mu\text{m}$ 、平均面間隔 $d(002)$ が 0.3355 nm 、BET 法による比表面積が $3 (\text{m}^2/\text{g})$ } を使用したこと以外は、前述した実施例 18 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0133】

(比較例 9)

負極活物質として LiSn 合金を用いること以外は、実施例 18 で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0134】

実施例 18～31 及び比較例 7～9 の二次電池について、 15°C にて充電電流 1 A で 4.2 V まで 2 時間かけて充電した後、 2.5 V まで 1 A で放電する充放電を行い、1 サイクル目の単位体積当りの放電容量 (mAh/cc) を算出した。その後 15°C にて 50 サイクル目の容量維持率 (1 サイクル目の放電容量を 100% とする) を測定した。また、 15°C にて充電電流 1 A で 4.2 V まで 2 時間かけて充電した後、 2.5 V まで 5 A で放電する充放電を行い、 5 A 放電時の放電容量維持率 (1 A 放電時の放電容量を 100% とする) を算出した。その結果を下記表 3 に示す。

【表 3】

表 3

	負極活物質の組成	a 軸格子定数 (Å)	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	5A放電時の 容量維持率 (%)	50 サイクル目 容量維持率 (%)
実施例 18	LaNi _{0.5} Sn _{1.5}	4.12	1023	75.9	88.5
実施例 19	LaNi _{0.5} Sn _{3.5}	4.35	1832	77.5	78.5
実施例 20	LaNi _{1.5} Sn _{1.5}	4.98	835	81.5	89.5
実施例 21	LaNi _{1.5} Sn _{3.5}	5.02	1635	82.3	83.3
実施例 22	LaNi _{0.8} Sn ₂	4.56	1543	79.9	85.5
実施例 23	CeNi _{0.7} Si ₂	4.28	1325	76.7	85.3
実施例 24	(La _{0.5} Ca _{0.5})(Ni _{0.5} Co _{0.3})Sn ₂	5.03	1635	83.5	83.2
実施例 25	(Zr _{0.5} Ce _{0.5})(Ni _{1.2} Fe _{0.3})Ge ₃	3.86	1536	71.5	82.1
実施例 26	(La _{0.7} Ba _{0.3})(Ni _{0.5} Co _{0.3})Sn ₂	5.21	1338	84.3	83.5
実施例 27	(La _{0.7} Mg _{0.3})(Ni _{1.0} Ti _{0.3})(Sn ₂ P _{0.2})	4.83	1476	80.7	80.5
実施例 28	La(Ni _{0.3} Ti _{0.3} Vo _{0.3})(Si ₂ Sb _{0.1})	4.05	1225	75.1	86.5
実施例 29	La(Ni _{0.8} Cr _{0.3})Sn _{2.3}	4.53	1469	78.3	83.1
実施例 30	Ce(Ni _{0.2} Mn _{0.3})Si _{1.8}	3.98	1054	73.2	86.7
実施例 31	(Ce _{0.3} Sr _{0.7})(Ni _{0.5} Zn _{0.1} Nb _{0.1})Sn _{2.3}	4.53	1224	79.1	83.5
比較例 7	Si	-	9800	45.2	23
比較例 8	C	-	725	56.1	98
比較例 9	Li-Sn 合金	-	3254	63.1	45

【0135】

表3から明らかなように、CeNiSi₂型の結晶構造を有する金属間化合物を含む負極を備えた実施例18～31の二次電池は、単位体積当りの放電容量が比較例8（炭素質物）より高く、かつレート特性（5A放電時の容量維持率）と充放電サイクル特性（50サイクル目の容量維持率）が比較例7～9に比較して高いことが理解できる。

【0136】

実施例22の二次電池において初期の状態（充電前）、充電状態、放電状態の3つのパ

ターンにおける負極活物質のX線回折パターンを図10に示した。この図10には、(200)面及び(002)面のピークを示している。実施例22の二次電池では、充電後、(200)面及び(002)面の回折ピークが殆どシフトせず、またLiSn合金のピークが観測されなかった。また、放電後(200)面及び(002)面の回折ピークに大きな変化は観測されなかった。これは、体積膨張が殆どおこらず格子の骨格構造が保持されていることを示している。すなわち、リチウムの挿入・放出反応が可逆的に行われており、また、リチウムの挿入・放出反応に伴う金属間化合物の体積変化が殆ど起こらないことが理解できる。このために、実施例18~31の二次電池は、高い体積当りの容量を実現しつつ、長い充放電サイクル寿命を実現することができる。

【0137】

なお、実施例32として、六方最密充填構造で、かつTiNiSi型構造を有する(La_{0.54}Ni_{0.46})₄₄Sn₅₆合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例18で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。この実施例32の二次電池について、前述した実施例18で説明したのと同様にして体積当りの放電容量、5A放電時の容量維持率及び50サイクル目の容量維持率を測定したところ、体積当りの放電容量は1243mA/ccで、5A放電時の容量維持率は34.5%で、50サイクル目の容量維持率は88.5%であった。

【0138】

(実施例33)

<負極の作製>

表4に示す配合比に従って、実施例22で説明したのと同様な種類の金属間化合物の粉末にグラファイト粉末とPVdFとNMP溶液とを加えて混合し、得られたスラリーを厚さ12 μ mの銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、単位面積当たりの重量wが200(g/m²)で、負極厚さdが46 μ mになるように、すなわち(w/d)/ ρ が0.6になるようにプレスを施すことにより負極を作製した。

【0139】

なお、使用した金属間化合物の真密度 ρ は、室温(23℃)の雰囲気中、水を用いてアルキメデス法により測定した。

【0140】

得られた負極を用いること以外は、前述した実施例18で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0141】

(実施例34)

<負極の作製>

表4に示す配合比に従って、実施例22で説明したのと同様な種類の金属間化合物の粉末にグラファイト粉末とPVdFとNMP溶液とを加えて混合し、得られたスラリーを厚さ12 μ mの銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、単位面積当たりの重量wが200(g/m²)で、負極厚さdが34.5 μ mになるように、すなわち(w/d)/ ρ が0.8になるようにプレスを施すことにより負極を作製した。

【0142】

得られた負極を用いること以外は、前述した実施例18で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0143】

(実施例35)

実施例22で説明したのと同様な種類の金属間化合物の粉末を直径1cmのペレット状に成型し、これを負極としたコイン型の非水電解質二次電池を組み立てた。

【0144】

(実施例36)

<負極の作製>

表4に示す配合比に従って、実施例22で説明したのと同様な種類の金属間化合物の粉

末にグラファイト粉末とPVdFとNMP溶液とを加えて混合し、得られたスラリーを厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、単位面積当たりの重量 w が $200\text{ (g/m}^2\text{)}$ で、負極厚さ d が $92.0\mu\text{m}$ になるように、すなわち $(w/d)/\rho$ が 0.3 になるようにプレスを施すことにより負極を作製した。

【0145】

得られた負極を用いること以外は、前述した実施例18で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【0146】

得られた実施例33～36の二次電池について、測定環境温度を 35°C と設定し、充電電流 1C で 4.2V まで3時間充電後、 3.0V まで 1C で放電する試験において、単位体積当たりの負極初期容量、およびこの充放電を50回繰り返した時の容量維持率（1回目の容量を100とした時の50サイクル目の容量）を測定した。また同環境下において充電電流 1C で 4.2V まで3時間充電後、 3.0V まで 3C で放電する試験を行い、得られた 3C 放電容量から 3C 放電時の容量維持率（ 1C 放電容量を100%とする）を求めた。それらの結果を表4に示す。

【表 4】

表4	合金組成	合金真密度 ρ (g/cm ³)	負極中の PVdF 割合 (重量%)	負極中の グラファイト割合 (重量%)	(w/d)/ ρ	体積当りの 放電容量 (mAh/cc)	3C放電時の 容量維持率 (%)	50 サイクル目 容量維持率 (%)
実施例 33	LaNi _{0.8} Sn ₂	7.25	2	8	0.6	1543	76.5	85.5
実施例 34	LaNi _{0.8} Sn ₂	7.25	2	3	0.8	1654	73.2	83.2
実施例 35	LaNi _{0.8} Sn ₂ (ペレット型)	7.25	無添加	無添加	1	1690	23.5	73.2
実施例 36	LaNi _{0.8} Sn ₂	7.25	5	25	0.3	763	83.2	89.3

【0147】

表4から明らかなように、 $(w/d)/\rho$ が0.55～0.95である負極を備えた実施例33～34の二次電池は、3C放電時の容量維持率と50サイクル目の容量維持率を高い値に維持しつつ、体積当りの放電容量を向上できることが理解できる。

【0148】

一方、 $(w/d)/\rho$ が 1 の負極を備えた実施例 35 の二次電池では、負極内部に十分に電解液が浸透しないため、充放電レートを速くすると反応が追いつかなくなったことから、3C 放電時の容量維持率を十分に得られなかったものと推測される。また、 $(w/d)/\rho$ が 0.3 の負極を備えた実施例 36 の二次電池については、3C 放電時の容量維持率と 50 サイクル目の容量維持率が十分に高く、また、体積当りの放電容量については比較例 8 (炭素質物) に比べて高いものの、実施例 33~34 と比較するとやや不十分であると言える。

【0149】

これらの結果から、 $(w/d)/\rho$ を 0.55~0.95 にすることによって、高い容量を実現し、かつ安定したサイクルを有し、レート特性も十分に満たす二次電池を実現できることが理解できる。

【0150】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図 1】 $TiNiSi$ 型結晶の単位胞 (unit cell) の一例を示す模式図。

【図 2】 $ZrBeSi$ 型結晶の単位胞 (unit cell) の一例を示す模式図。

【図 3】 本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図。

【図 4】 本発明に係わる非水電解質二次電池の別な実施形態である薄型非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図 5】 実施例 5 の非水電解質二次電池における初期状態、充電状態、放電状態の 3 種類の状態での負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 6】 比較例 6 の非水電解質二次電池における初期状態 (試験前)、充電状態、放電状態の 3 種類の状態での負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 7】 実施例 5 の非水電解質二次電池における 50 サイクル目の放電後と 51 サイクル目の充電後の負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 8】 比較例 6 の非水電解質二次電池における 10 サイクル目と 50 サイクル目の放電後の負極活物質の X 線回折パターンと比較例 3 の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【図 9】 $CeNiSi_2$ 型結晶の単位胞 (unit cell) の一例を示す模式図。

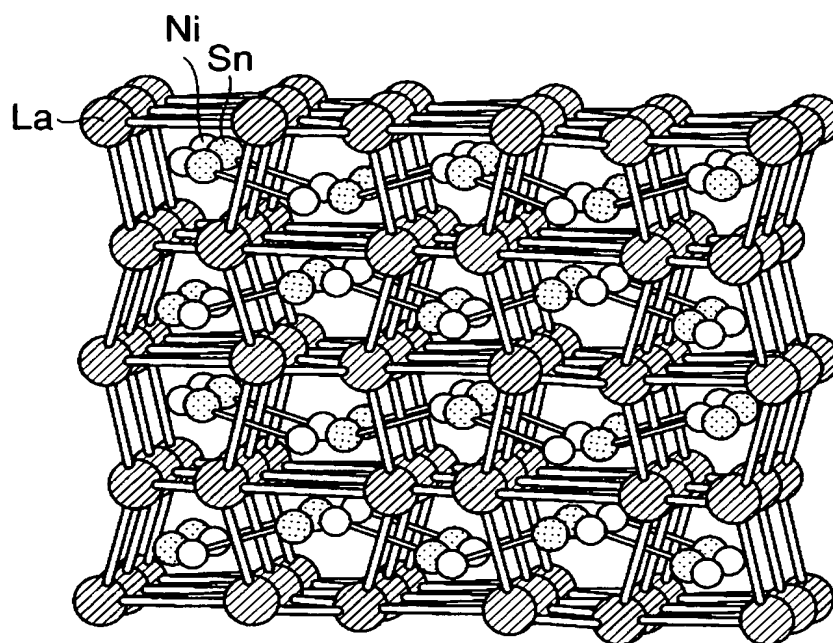
【図 10】 実施例 22 の非水電解質二次電池における初期状態、充電状態、放電状態の 3 種類の状態での負極活物質の X 線回折パターンを示す特性図。

【符号の説明】

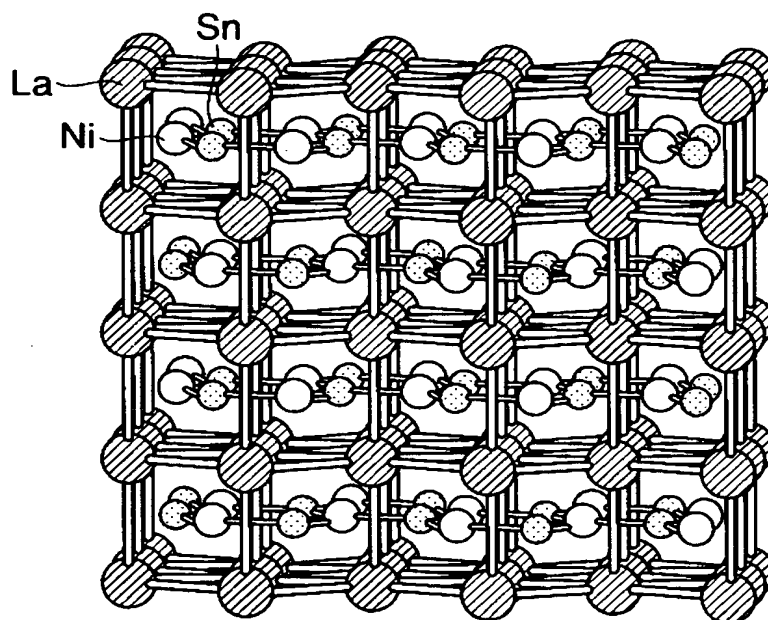
【0152】

1…容器、3…電極群、4…正極、5…セパレータ、6…負極、8…封口板、11…電極群、12…正極、13…負極、14…セパレータ、15…正極端子、16…負極端子、17…容器。

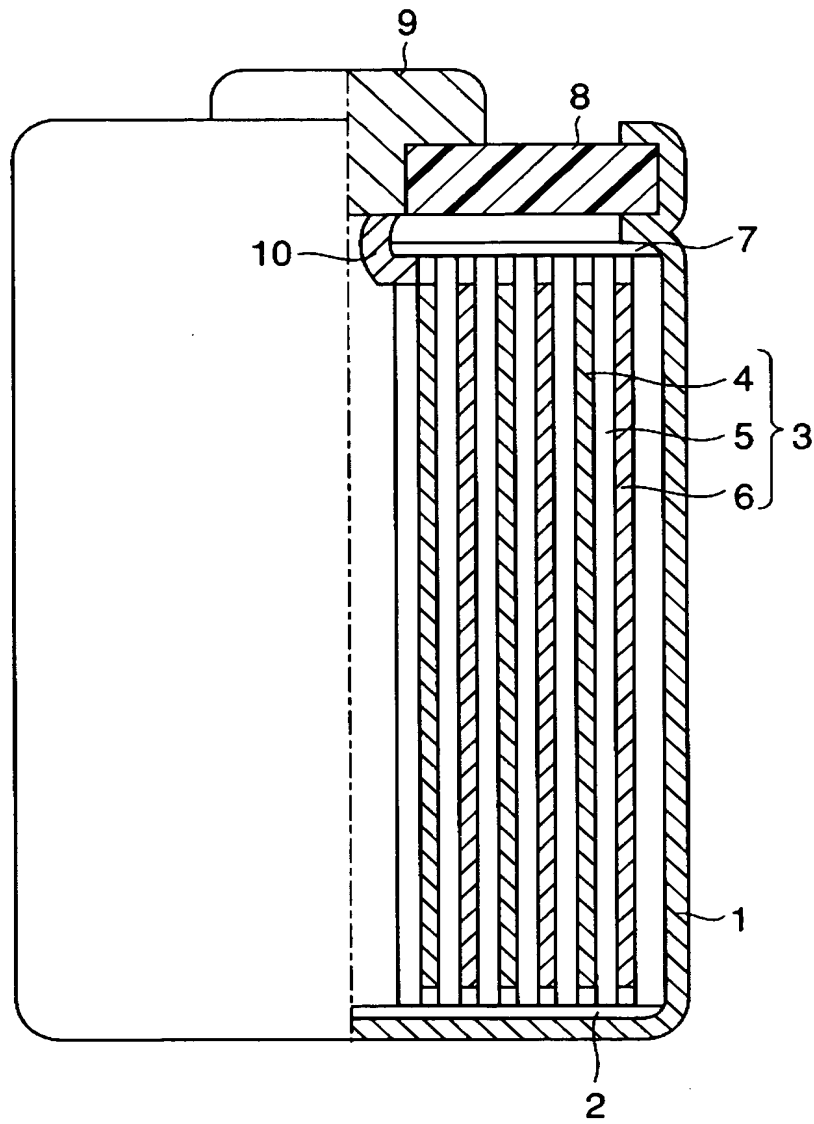
【書類名】 図面
【図 1】



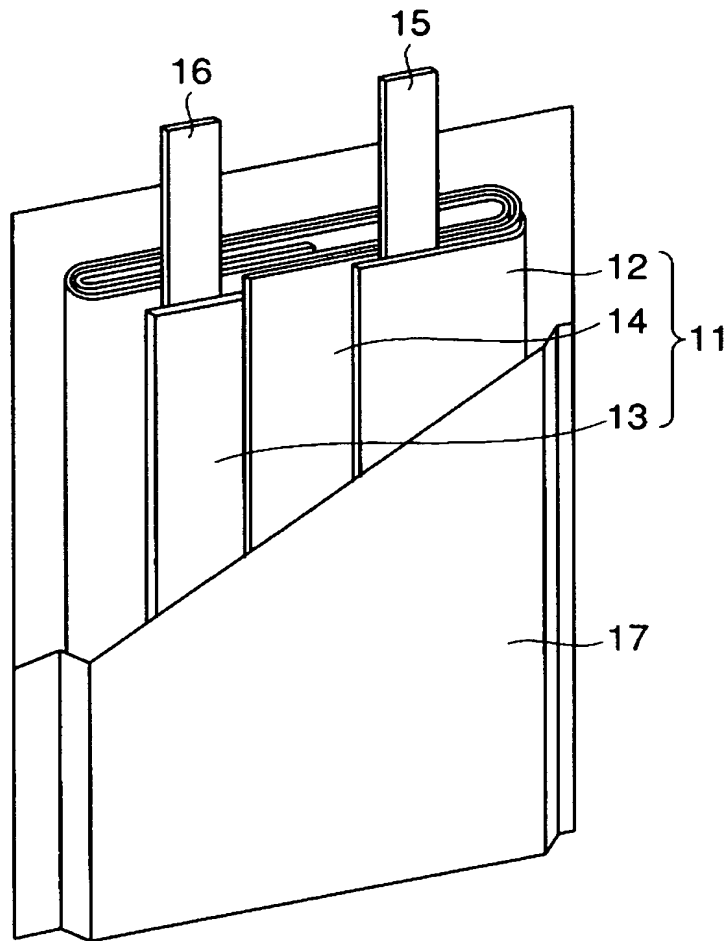
【図 2】



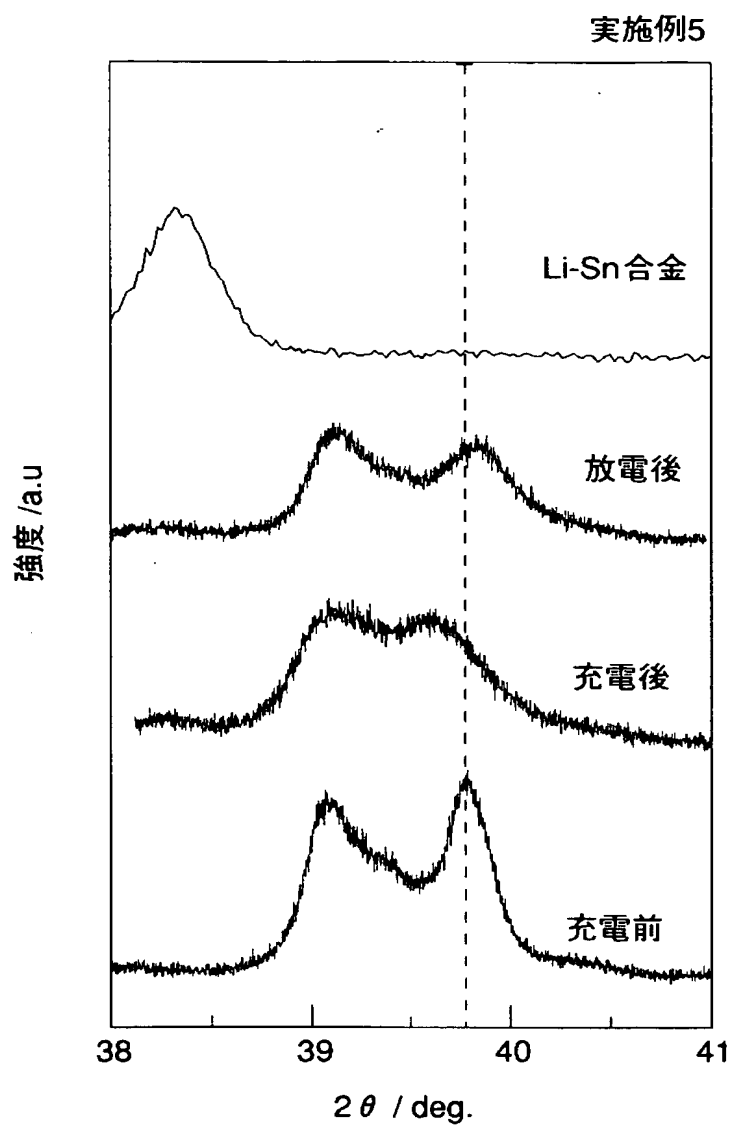
【図 3】



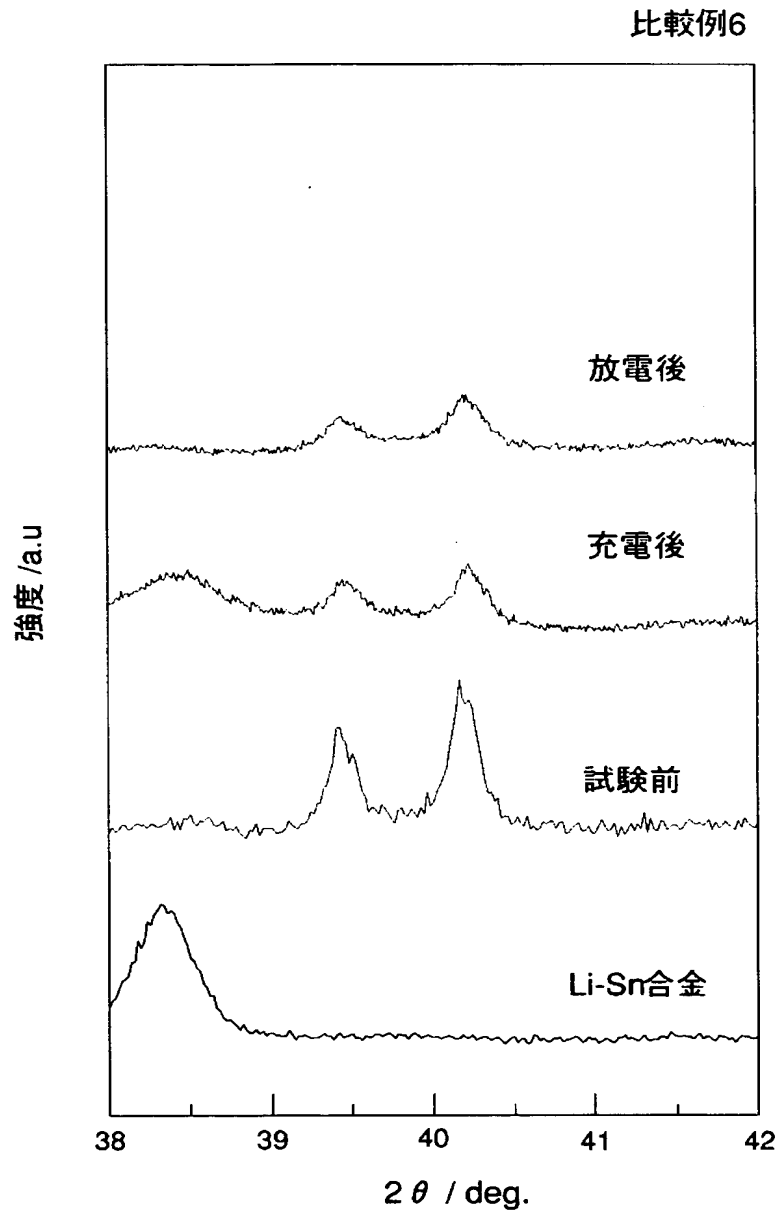
【図 4】



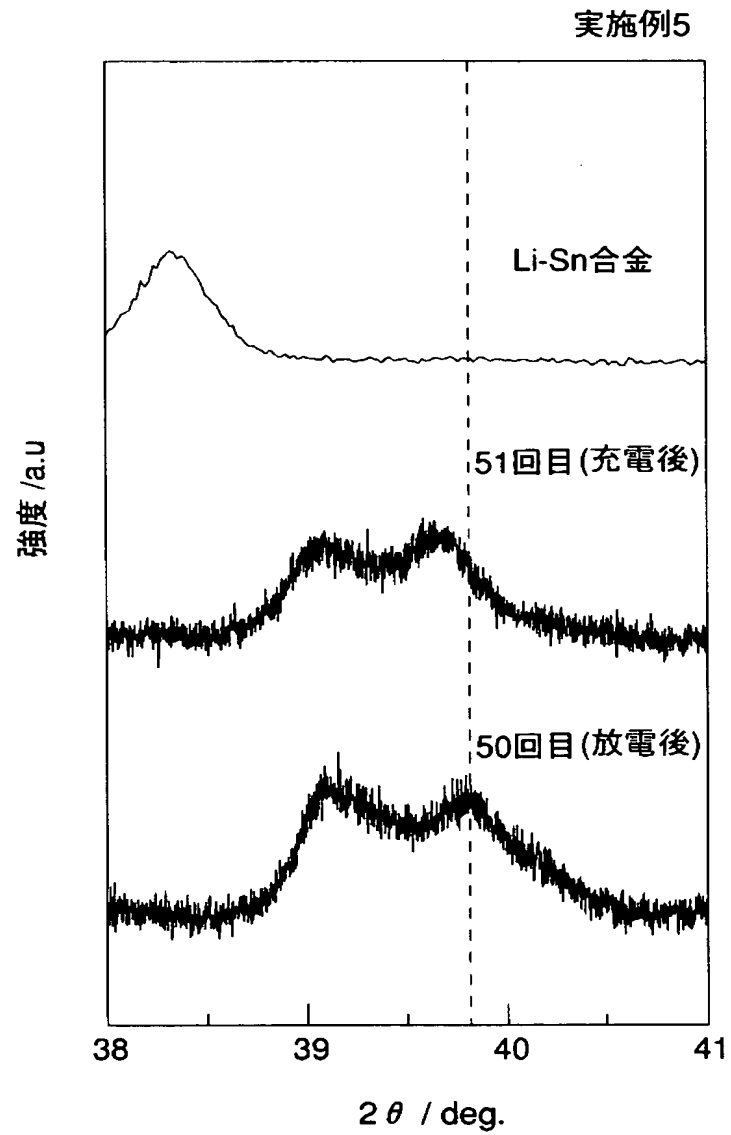
【図 5】



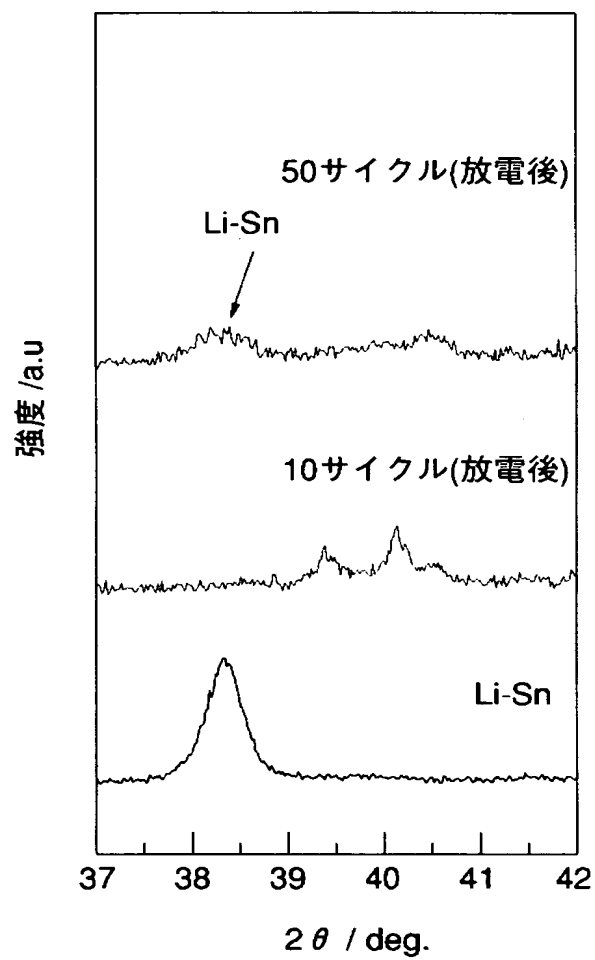
【図 6】



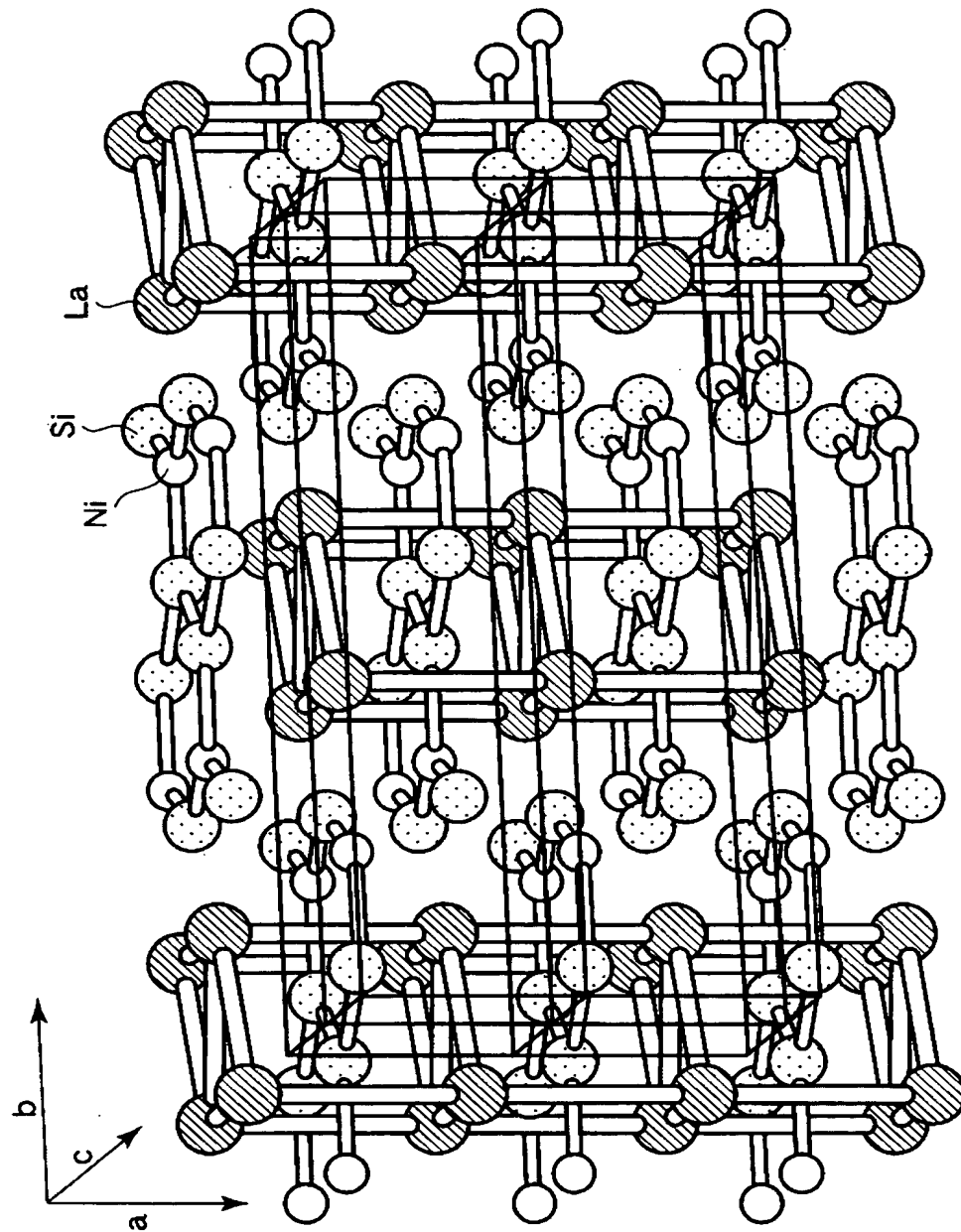
【図 7】



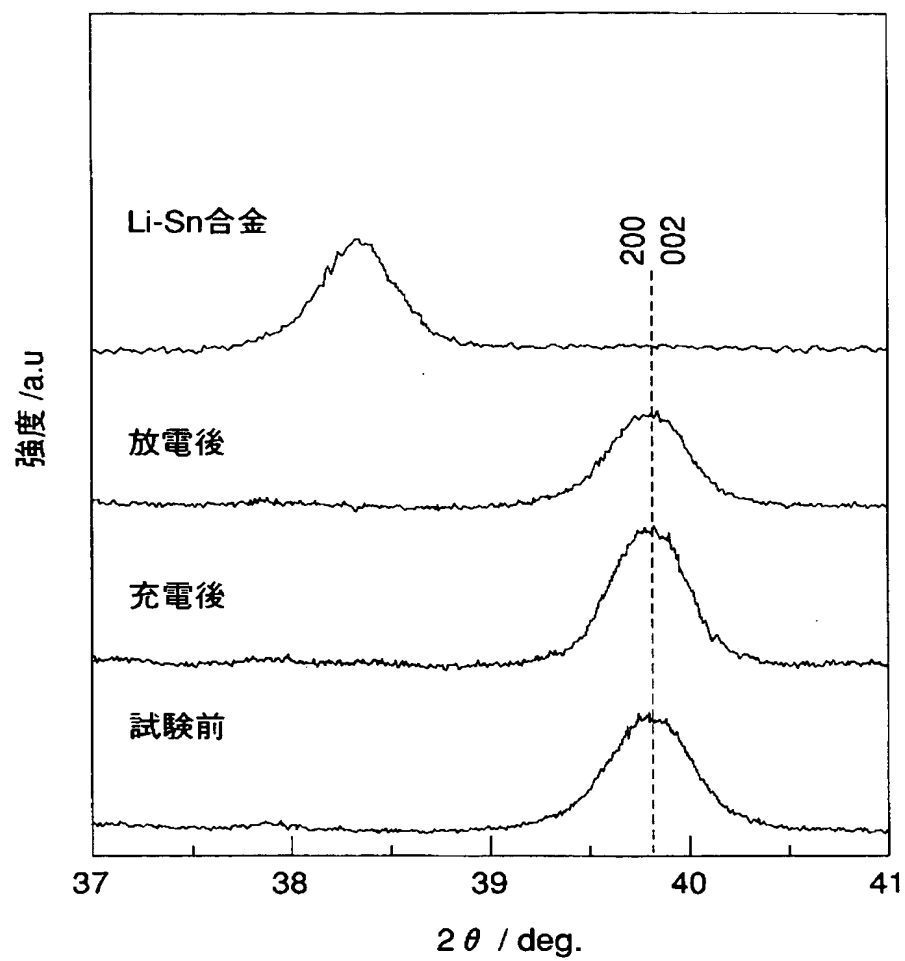
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極と、TiNiSi型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 3 6 2 4 6
受付番号	5 0 3 0 1 5 9 7 1 8 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社東芝

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	鈴江 武彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】	100108855
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許 綜合法律事務所内
【氏名又は名称】	村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許
綜合法律事務所内

【氏名又は名称】 橋本 良郎

特願 2 0 0 3 - 3 3 6 2 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝